

**[MENU] [SEARCH] [INDEX] [DETAIL] [BACK]**

5 / 5

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-236031

(43)Date of publication of application : 23.08.1994

(51)Int.CI. G03F 7/038  
G03F 7/004  
G03F 7/027  
G03F 7/031  
G03F 7/033  
H01L 21/027  
H05K 3/00

(21)Application number : 05-023137 (71)Applicant : ASAHI DENKA KOGYO KK  
HITACHI CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 12.02.1993 (72)Inventor : TANAKA YOJI  
KIMURA NORIYO  
TANNO KIYOHITO  
KAKUMARU HAJIME  
KUBOTA NAOHIRO  
TOMINAGA NOBUHIDE  
ISHIZAKI KOJI

### (54) PHOTOSENSITIVE RESIN COMPOSITION AND PHOTOSENSITIVE ELEMENT USING THE SAME

#### (57)Abstract:

PURPOSE: To provide a photosensitive resin compsn. developable with an aq. weak alkali soln. in a short time under high resolution and giving a photoset product excellent in adhesion and flexibility and having high resistance to alkali etching.

CONSTITUTION: The objective photosensitive resin compsn. contains a vinyl copolymerized compd. having a specified glass transition temp. and a specified mol. wt., two kinds of ethylenically unsatd. compds. each having a specified structure, e.g., 2,2-bis[4-(methacryloxy-polyethoxy)phenyl]propane and  $\beta'$ -acryloyloxyethyl- $\gamma$ -chloro- $\beta$ -hydroxy-propyl o-phthalate, and three kinds of photopolymn. initiators each having a specified structure, e.g. 1,7-bis(9-acridinyl) heptane, benzyl dimethyl ketal and a benzophenone deriv. The objective photosensitive element uses the photosensitive resin compsn.

#### LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 03.08.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

(19)日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-236031

(43)公開日 平成6年(1994)8月23日

|                          |       |        |     |        |
|--------------------------|-------|--------|-----|--------|
| (51)Int.Cl. <sup>5</sup> | 識別記号  | 序内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
| G 03 F                   | 7/038 | 501    |     |        |
|                          | 7/004 | 503    |     |        |
|                          | 7/027 | 501    |     |        |
|                          | 7/031 |        |     |        |

7352-4M H 01 L 21/30 301 R

審査請求 未請求 請求項の数 5 OL (全 11 頁) 最終頁に続く

|          |                 |   |
|----------|-----------------|---|
| (21)出願番号 | 特願平5-23137      | (71)出願人 000000387<br>旭電化工業株式会社<br>東京都荒川区東尾久7丁目2番35号 |
| (22)出願日  | 平成5年(1993)2月12日 | (71)出願人 000004455<br>日立化成工業株式会社<br>東京都新宿区西新宿2丁目1番1号 |
|          |                 | (72)発明者 田中 庸司<br>茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社山崎工場内   |
|          |                 | (72)発明者 木村 伯世<br>茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社山崎工場内   |
|          |                 | (74)代理人 弁理士 若林 邦彦<br>最終頁に続く                         |

(54)【発明の名称】 感光性樹脂組成物及びこれを用いた感光性エレメント

## (57)【要約】

【目的】弱アルカリ水溶液によって短時間で解像度よく現像でき、その光硬化物が、密着性、可とう性に優れ、かつアルカリエッティングに対して強い耐性を有する感光性樹脂組成物を提供する。

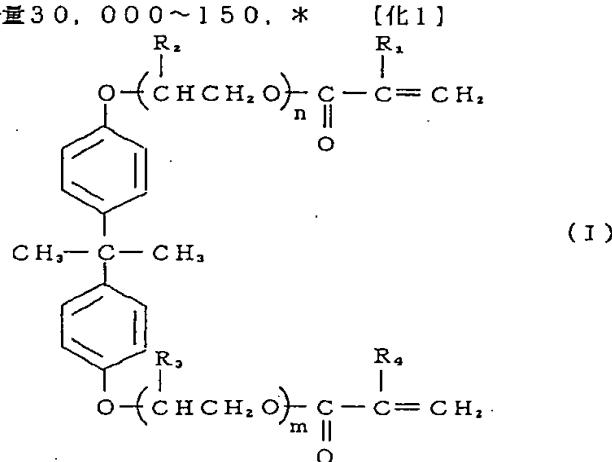
【構成】特定のTg、分子量のビニル系共重合化合物と、特定構造のエチレン性不飽和化合物2種（例えば、2,2-ビス[4-(メタクリロキシ・ポリエトキシ)フェニル]プロパンとβ'-アクリロイルオキシエチル-γ-クロロ-β-ヒドロキシプロピル-ο-フタレート）、特定構造の光開始剤3種（例えば、1,7-ビス(9-アクリジニル)ヘプタンとベンジルジメチルケタールとベンゾフェノン誘導体）を含有してなる感光性樹脂組成物及びこれを用いた感光性エレメント。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) メタクリル酸、メタクリル酸メチル及びアクリル酸エチルを共重合させて得られる  $T_g$  50~120°C、重量平均分子量30,000~150,000のビニル系共重合化合物、

【化1】 \* 000のビニル系共重合化合物、

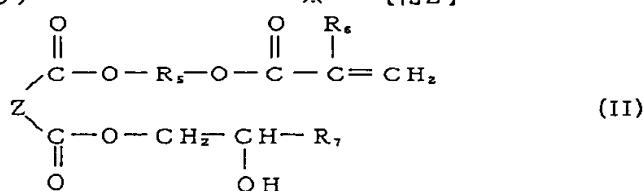
(B) 一般式(I)で表わされるエチレン性不飽和化合物、



(式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>及びR<sub>4</sub>はそれぞれ独立してH又はCH<sub>3</sub>を示し、n及びmはn+m=8~12になるよう選ばれる正の整数を示す)

※ (C) 一般式(II)で表わされるエチレン性不飽和化合物、

【化2】

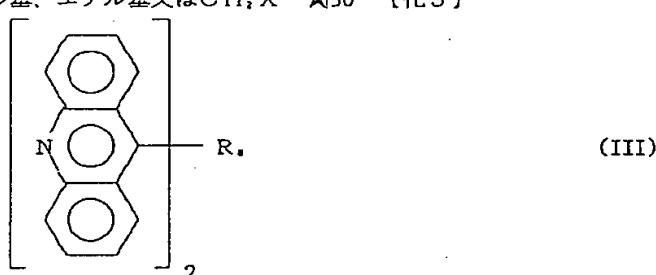


(式中、Zは環式二塩基酸残基、R<sub>1</sub>は炭素原子数1~3のアルキレン基、R<sub>2</sub>は水素原子又はメチル基を示し、R<sub>3</sub>は水素原子、メチル基、エチル基又はCH<sub>3</sub>Xを示す)

★ (Xは塩素原子又は臭素原子を示す)を示す)

(D) 一般式(III)で表わされる光開始剤、

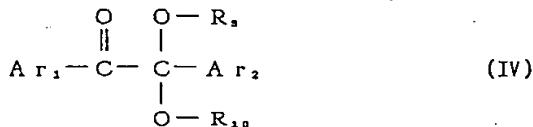
【化3】



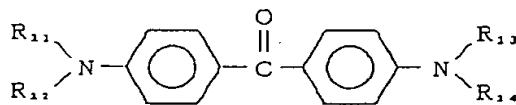
(式中、R<sub>1</sub>は炭素原子数6~12のアルキレン基を示す)

40 (式中、A<sub>r1</sub>及びA<sub>r2</sub>はそれぞれ独立して無置換フェニル基又は炭素原子数1~3のアルキル基若しくは炭素原子数1~3のアルコキシ基で置換されたフェニル基を示し、R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>はそれぞれ独立して炭素原子数1~9のアルキル基を示す)

(E) 一般式(IV)で表わされる光開始剤及び【化4】



(F) 一般式(V)で表わされる光開始剤【化5】



(式中、R<sub>11</sub>、R<sub>12</sub>、R<sub>13</sub>及びR<sub>14</sub>はそれぞれ独立して水素原子又は炭素原子数1～3のアルキル基を示す)を含有してなる感光性樹脂組成物。

【請求項2】 (A) 成分のビニル系共重合化合物を構成する共重合用材料の使用割合が、メタクリル酸10～25重量部、メタクリル酸メチル30～70重量部及びアクリル酸エチル20～40重量部であって総量100重量部となる割合である請求項1記載の感光性樹脂組成物。

【請求項3】 一般式(I)で表わされるエチレン性不飽和化合物及び一般式(II)で表わされるエチレン性不飽和化合物の使用割合が、一般式(I)で表わされるエチレン性不飽和化合物60～90重量部及び一般式(II)で表わされるエチレン性不飽和化合物10～40重量部であって総量100重量部となる割合である請求項1又は2記載の感光性樹脂組成物。

【請求項4】 (A)、(B)、(C)、(D)、(E)及び(F)成分の使用割合が

(A) 40～80重量部

(B) + (C) 60～20重量部

(但し (A) + (B) + (C) = 100重量部)

(D) (A) + (B) + (C) 100重量部に対して、0.05～1.0重量部

(E) (A) + (B) + (C) 100重量部に対して、1.0～10重量部

(F) (A) + (B) + (C) 100重量部に対して、0.01～3.0重量部

である請求項1、2又は3記載の感光性樹脂組成物。

【請求項5】 請求項1、2、3又は4記載の感光性樹脂組成物を支持体上に塗布、乾燥した感光性エレメント。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、感光性樹脂組成物及びこれを用いた感光性エレメントに関する。さらに詳しくは有機溶剤を使用しない弱アルカリ水溶液によって短時間で解像度よく現像でき、その光硬化物が、密着性、可とう性が良好で、しかも耐アルカリエッティング性に優れた感光性樹脂組成物及びこれを用いた感光性エレメントに関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、印刷配線板の製造、金属の精密加

工等の分野において、エッティング、めっき等に用いられるレジスト材料としては、感光性樹脂組成物およびこれを用いて得られる感光性エレメントが広く用いられている。この感光性エレメントには、塩素系有機溶剤を用いて現像する溶剤現像型感光性エレメントと、弱アルカリ水溶液を用いて現像するアルカリ現像型感光性エレメントとがあるが、コスト、作業環境等の面からアルカリ現像型感光性エレメントが多く使用されている。

【0003】 しかし、このアルカリ現像型感光性エレメントは従来の有機溶剤現像型感光性エレメントに比べエッティング特に、アルカリエッティングに対する耐性が低いため処理に制約が多く、使用に際して問題となることが多かった。エッティング液には大別して、2種類有り、1) 酸性エッティング液、例えば、塩化第2銅、塩化第2鉄、2) アルカリ性エッティング液、例えば、アンモニアをベースとしたアルカリエッティング液が多く使用されている。従来の有機溶剤現像型感光性エレメントは、この2種のエッティング液に対し同等の耐性を示すが、アルカリ現像型感光性エレメントは、弱アルカリ水溶液にて現像出来またその光硬化物は、強アルカリ水溶液にて剥離されるため、エッティング液である比較的強いアルカリエッティング液に対し、耐性が十分でなくアルカリエッティング液のpH、温度、エッティング時間等に極めて敏感であり、作業条件の裕度が非常に狭いことが問題であった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、従来のアルカリ現像型感光性樹脂組成物及びこれを用いた感光性エレメントの上述した問題点を克服し、アルカリエッティングに対し強い耐性が有り、弱アルカリ水溶液によって短時間で解像度よく現像できその光硬化物が、密着性、可とう性が良好である感光性樹脂組成物及びこれを用いた感光性エレメントを提供するものである。

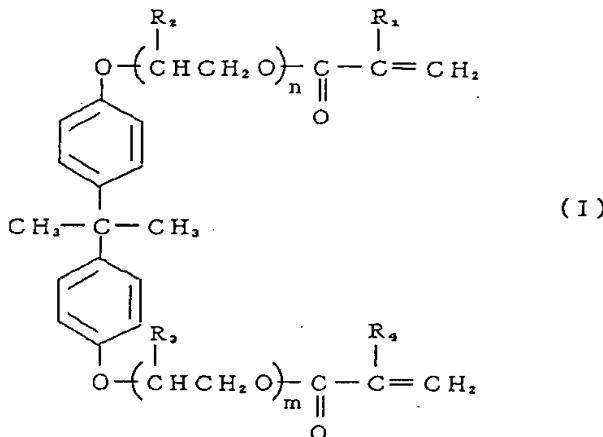
【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明は、

(A) メタクリル酸、メタクリル酸メチル及びアクリル酸エチルを共重合させて得られるTg 50～120°C、重量平均分子量30,000～150,000のビニル系共重合化合物。

(B) 一般式(I)で表わされるエチレン性不飽和化合物、

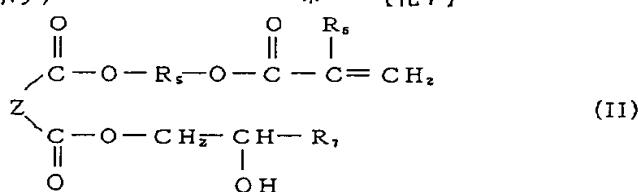
【化6】



(式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>及びR<sub>4</sub>はそれぞれ独立してHまたはCH<sub>3</sub>を示し、n及びmはn+m=8~12になるように選ばれる正の整数を示す)

\* (C) 一般式 (II) で表わされるエチレン性不飽和化合物、

\* [化7]

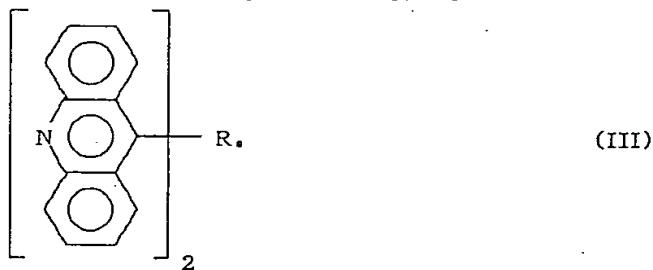


(式中、Zは環式二塩基酸残基、R<sub>5</sub>は炭素原子数1~3のアルキレン基、R<sub>6</sub>は水素原子又はメチル基を示し、R<sub>7</sub>は水素原子、メチル基、エチル基又はCH<sub>2</sub>X)

\* (Xは塩素原子又は臭素原子を示す) を示す)

(D) 一般式 (III) で表わされる光開始剤、

\* [化8]

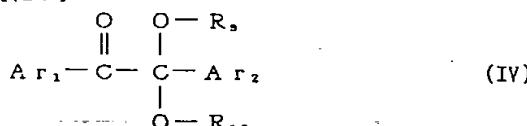


(式中、R<sub>8</sub>は炭素原子数6~12のアルキレン基を示す)

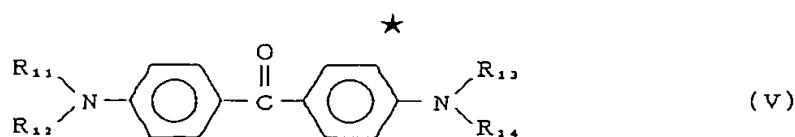
\* (式中、A<sub>1</sub>及びA<sub>2</sub>はそれぞれ独立して無置換フェニル基又は炭素原子数1~3のアルキル基若しくは炭素原子数1~3のアルコキシ基で置換されたフェニル基を示し、R<sub>9</sub>及びR<sub>10</sub>はそれぞれ独立して、炭素原子数1~9のアルキル基を示す)

(E) 一般式 (IV) で表わされる光開始剤及び [化9]

(F) 一般式 (V) で表わされる光開始剤、 [化10]



40



(式中、R<sub>11</sub>、R<sub>12</sub>、R<sub>13</sub>及びR<sub>14</sub>はそれぞれ独立して水素原子又は炭素原子数1~3のアルキル基を示す) を

含有してなる感光性樹脂組成物及びこれを用いた感光性エレメントに関する。

【0006】本発明に用いられる(A)ビニル系共重合化合物におけるメタクリル酸は、アルカリ現像を可能にし、現像性、剥離性を付与するための成分である。またメタクリル酸メチル及びアクリル酸エチルは、感光性エレメントの可とう性を向上させ、また銅との密着性を高め、さらに共重合化合物のTgを調整するための成分である。

【0007】(A)成分のビニル系共重合化合物を構成する共重合用材料の使用割合がメタクリル酸10~25重量部、メタクリル酸メチル30~70重量部及びアクリル酸エチル20~40重量部であって総量100重量部となる割合であることが好ましい。この割合の範囲外では、剥離性や現像性が悪くなる傾向があり、また密着性や可とう性、アルカリエッティングに対する裕度が低下する傾向がある。

【0008】これらの共重合材料の共重合によって得られた(A)ビニル系共重合化合物のTgは50~120°Cとされる。Tgが50°C未満では硬化後のレジスト像の基材に対する密着性レジストの硬化膜の伸び率が低下し、Tgが120°Cより高いと未硬化樹脂の伸び率が低下し、カッティング時に破断を生じる。

【0009】(A)ビニル系共重合化合物の分子量は重量平均分子量で30,000~150,000、好ましくは50,000~120,000とされる。この範囲外では、現像性や剥離性が劣る。

【0010】本発明における(B)一般式(I)で表わされるエチレン性不飽和化合物としては、2,2ビス(4-メタクリロキシベンタエトキシフェニル)プロパン、2,2ビス(4-アクリロキシベンタエトキシフェニル)プロパン、2,2ビス(4-メタクリロキシテトラエトキシフェニル)プロパン等があり、市販品としては例えばBPE-500(新中村化学工業株式会社製商品名)がある。

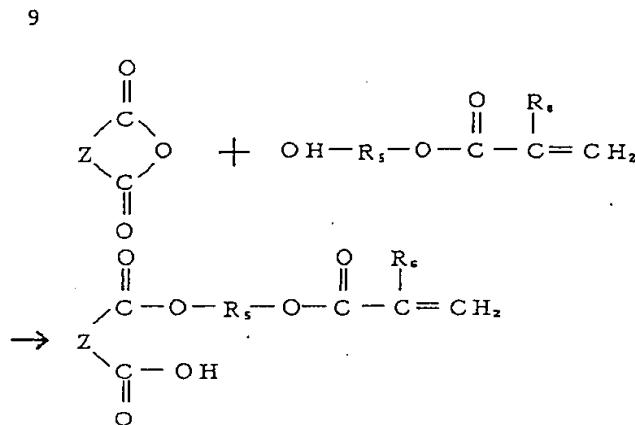
【0011】(B)エチレン性不飽和化合物は、単一の化合物としてもよいが、2種以上の化合物の混合物として使用してもよい。n+mは8~12の範囲となるように選ばれるが、n+mが7以下の場合は、カルボキシル基含有線状共重合体との相溶性が低下し、基板に感光性フィルムをラミネートした際はがれ易い。またn+mが13以上の場合は、系の親水性が増加し、現像時においてレジスト像がはがれやすく、また耐アルカリエッティング性も低下する。

【0012】(C)一般式(II)で表わされるエチレン性不飽和化合物は、例えば、環式二塩基酸無水物から下式で表わされる反応によって容易に製造される(式中Z、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>及びR<sub>3</sub>は一般式(II)で定義したものと同一である)。

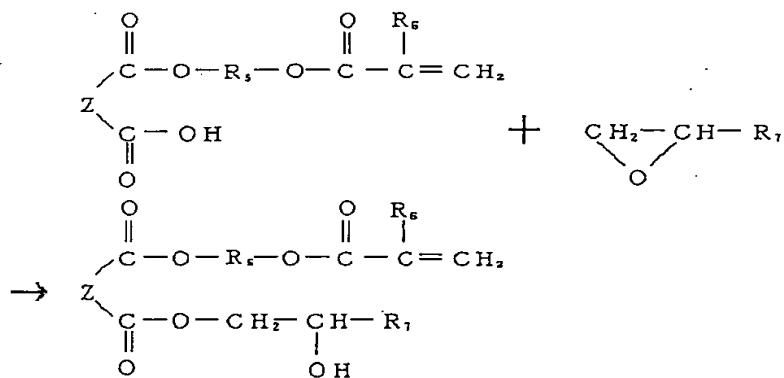
【0013】

【化11】

式 [a]



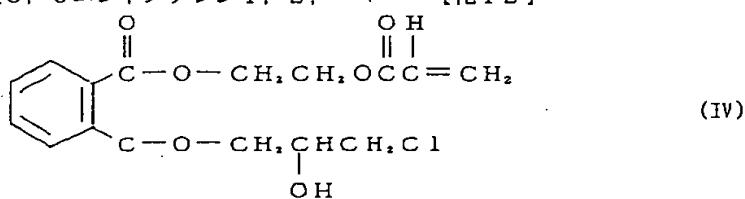
式 [b]



〔0013〕環式二塩基酸無水物の例としては、コハク酸無水物、無水フタル酸、無水ヘキサヒドロフタル酸、無水テトラヒドロフタル酸、無水ハイミック酸（日立化成工業製3, 6-エンドメチレン1, 2, 3, 6-テトラヒドロ無水フタル酸の商品名）、無水メチルハイミック酸（日立化成工業製3, 6エンドメチレン1, 2,

\* 3, 6-テトラヒドロメチル無水フタル酸の商品名）等を挙げることができる。（C）で示される化合物のうち特に好ましい化合物としては、式（IV）で示される $\beta$ -アクリロイルオキシエチル- $\alpha$ -クロル- $\beta$ -ヒドロキシプロビル- $\alpha$ -フタレートがあげられる。

\* [化12]



〔0014〕(B)、(C)成分のエチレン性不飽和化合物の全量(B)+(C)は、(A)+(B)+(C)成分の総量100重量部に対して、20~60重量部であることが好ましく、30~50重量部であることがより好ましい。20重量部未満の場合は感光層は可とう性に乏しくラミネート時に基板からはがれやすい。また60重量部より多い場合は感光層は軟化しロール状に巻き取って保存する間にコールドフローを起こしやすい。

〔0015〕(B)+(C)のエチレン性不飽和化合物の使用量を、20~60重量部とした時に(B)で示されるビニル系共重合化合物の使用量を15~35重量部の範囲とする事が好ましい。15~35重量部の範囲と

40 した時、耐アルカリエッチャント性が十分となり、かつ解像度およびレジスト像の密着性が高くなる。

〔0016〕(C)で示されるエチレン性不飽和化合物の使用量を5~15重量部の範囲とした時に解像度、特に現像時及び現像後におけるレジスト像の密着性、光感度、現像性及び耐アルカリエッチャント性が高くなる。

〔0017〕本発明における(D)成分としては、例えば、1, 6-ビス(9-アクリジニル)ヘキサン、1, 7-ビス(9-アクリジニル)ヘプタン、1, 8-ビス(9-アクリジニル)オクタン、1, 9-ビス(9-アクリジニル)ノナン、1, 10-ビス(9-アクリジニル)デカン、1, 11-ビス(9-アクリジニル)ウン

11

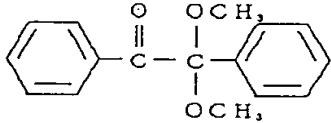
デカン、1, 12-ビス(9-アクリジニル)ドデカン等があげられる。これらは単独で又は2種以上を組み合わせて使用できる。

【0018】(D)成分である前記一般式(III)で表わされる光開始剤(アクリジン化合物)は、例えば、ジフェニルアミンと二価カルボン酸を金属塩化物の存在下に反応させることによって容易に製造することができる。

【0019】前記(D)成分は、前記(A)+(B)+(C)成分の総量100重量部に対し0.05~1.0重量部の範囲で用いられることが好ましく、0.1~0.5重量部の範囲で用いられることがより好ましい。0.05重量部未満では充分な光感度が得られないとともに解像性が低下する。また1.0重量部を超えて使用した場合、それ以上の感度の向上は期待出来ないとともに感光層の紫外線透過率が低下し正常なレジスト画像が得られない傾向がある。

【0020】また、本発明の(E)成分として用いられる一般式(IV)で表わされる光開始剤としては、例えば、1-(4-メトキシフェニル)-2,2-ジメトキシ-2-フェニル-1-エタノン、1-(4-メトキシフェニル)-2-メトキシ-2-エトキシ-2-フェニル-1-エタノン、1-(4-メトキシフェニル)-2-メトキシ-2-ブロボキシ-2-フェニル-1-エタノン、下記の式

【化13】



で示される2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニル-1-エタノン(通称ベンジルジメチルケタール)等があげられる。これらは、単独で又は2種以上を組み合わせて使用できる。これらの中でもベンジルジメチルケタールが好ましい。

【0021】成分(E)は、前記(A)+(B)+(C)成分の総量100重量部に対し1.0~10.0重量部の範囲で用いられることが好ましく、2.0~5.0重量部の範囲で用いられることがより好ましい。1.0重量部未満では十分な光感度が得られないとともに解像性が低下する傾向があり、10.0重量部を超えて使用した場合、感光性樹脂組成物の保存安定性が低下する傾向がある。

【0022】本発明における(F)成分の一般式(V)で表わされる光開始剤としては、例えばp,p-ジメチルアミノベンゾフェノン、p,p-ジエチルアミノベンゾフェノン、p,p-ジブロボルアミノベンゾフェノンなどが挙げられる。

【0023】成分(F)は前記(A)+(B)+(C)

12

成分の総量100重量部に対し、0.01~3.0重量部の範囲で用いられることが好ましく、0.03~1.0重量部の範囲で用いられることがより好ましい。0.01重量部未満では解像性が低下する傾向があり、3.0重量部を超えて使用した場合には、感光層の紫外線透過率が低下し、正常なレジスト画像が得られない傾向がある。

【0024】本発明の感光性樹脂組成物には、例えば、p-メトキシフェノール、ハイドロキノン、ビロガロール、ナフチルアミン、フェノチアジン、t-ブチルカテコール等の熱重合抑制剤を含有させることができる。

【0025】また、本発明の感光性樹脂組成物には、染料、顔料等の着色剤を含有させてもよい。着色剤としては、例えば、フクシン、オーラミン塩基、クリスタルバイオレット、ピクトリアビアブルー、マラカイトグリーン、メチルオレンジ、アッシュドバイオレットRRH等が用いられる。

【0026】さらに、本発明の感光性樹脂組成物には、可塑剤、接着促進剤、タルク等の公知の添加剤を添加してもよく、また、露光部が変色するように四臭化炭素等のハロゲン化合物とロイコ染料との組合せを添加してもよい。

【0027】本発明の感光性樹脂組成物は、これを支持体上に塗布、乾燥し、積層体(感光性フィルム)として使用することもできる。支持体としては、重合体フィルム、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレン、ポリエチレン等からなるフィルムが用いられ、ポリエチレンテレフタレートフィルムが好ましい。これらの重合体フィルムは、後に感光層から除去可能でなくてはならないため、除去が不可能となるような材質であったり、除去が不可能となるような表面処理が施されたものであってはならない。これらの重合体フィルムの厚さは、通常5~100μm、好ましくは10~30μmである。これらの重合体フィルムの一つは感光層の支持フィルムとして、他の一つは感光層の保護フィルムとして感光層の画面に積層してもよい。

【0028】感光性エレメントを製造するに際しては、まず、(A)~(F)成分を含む感光性樹脂組成物を溶剤に均一に溶解する。溶剤は、感光性樹脂組成物を溶解する溶剤であればよく、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶剤、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ等のエーテル系溶剤、ジクロルメタン、クロロホルム等の塩素化炭化水素系溶剤、メチルアルコール、エチルアルコール等のアルコール系溶剤などが用いられる。これらの溶剤は単独で又は2種以上を組み合わせて用いられる。

【0029】次いで、溶液状となった感光性樹脂組成物を前記支持フィルム層としての重合体フィルム上に均一に塗布した後、加熱及び/又は熱風吹き付けにより溶剤を除去し、乾燥被膜とする。乾燥被膜の厚さには特に制

限はなく、通常  $10 \sim 100 \mu\text{m}$ 、好ましくは  $20 \sim 60 \mu\text{m}$  とされる。このようにして得られる感光層と重合体フィルムとの 2 層からなる本発明の感光性エレメントは、そのままで又は感光層の他の面に保護フィルムをさらに積層してロール状に巻き取って貯蔵される。

【0030】本発明の感光性エレメントを用いてフォトレジスト画像を製造するに際しては、前記保護フィルムが存在している場合には、保護フィルムを除去後、感光層を加熱しながら基板に圧着させることにより積層する。積層される表面は、通常、金属面であるが、特に制限はない。感光層の加熱、圧着は、通常、 $90 \sim 130^\circ\text{C}$ 、圧着圧力  $3 \text{ kgf/cm}^2$  で行われるが、これらの条件には特に制限はない。

【0031】本発明の感光性エレメントを用いる場合には、感光層の前記のように加熱すれば、予め基板を予熱処理することは必ずしも必要でない。積層性をさらに向上させるために、基板の予熱処理を行うこともできるのはもちろんである。

【0032】このようにして積層が完了した感光層は、次いで、ネガフィルム又はポジフィルムを用いて活性光に画像的に露光される。活性光は、公知の活性光源、例えば、カーボンアーク、水銀蒸気アーク、キセノンアーク、その他から発生する光が用いられる。

【0033】次いで、露光後、感光層上の重合体フィルムを除去した後、アルカリ水溶液を用いて、例えば、スプレー、揺動浸漬、ブラッシング、スクラッピング等の公知方法により未露光部を除去して現像する。アルカリ性水溶液の塩基としては、リチウム、ナトリウム、カリウム等の水酸化物の水酸化アルカリ、リチウム、ナトリウム、カリウム等の炭酸塩又は重炭酸塩の炭酸アルカリ、リン酸カリウム、リン酸ナトリウム等のアルカリ金属リン酸塩、ビロリン酸ナトリウム、ビロリン酸カリウム等のアルカリ金属ビロリン酸塩などが用いられ、特に、炭酸ナトリウムの水溶液が好ましい。

【0034】現像に用いるアルカリ水溶液の pH は、好ましくは  $9 \sim 11$  の間であり、また、現像温度は感光層の現像性に合わせて調節される。該アルカリ水溶液中には、表面活性剤、消泡剤、現像を促進させるための少量の有機溶剤などを混入させてもよい。

【0035】さらに、印刷配線板を製造するに際しては、現像されたフォトレジスト画像をマスクとして露出している基板の表面をエッチング、めっき等の公知方法で処理する。次いでフォトレジスト画像は、通常、現像に用いたアルカリ水溶液よりさらに強アルカリ性の水溶液で剥離される。この強アルカリ性の水溶液としては、例えば、 $1 \sim 5$  重量%の水酸化ナトリウム水溶液等が用いられる。

【0036】

【実施例】本発明を実施例によって説明する。

I-a ビニル系共重合化合物の合成例

メチルセルソルブ／トルエンの重量比  $3/2$  の混合物（以下混合物 A とする） $80 \text{ g}$  を  $500 \text{ ml}$  フラスコに入れ  $85^\circ\text{C}$  に加温した。 $85^\circ\text{C}$  で 30 分保温後、メタクリル酸  $20 \text{ g}$ 、メタクリル酸メチル  $50 \text{ g}$ 、アクリル酸を  $30 \text{ g}$  及びアゾビスイソブチロニトリル  $0.5 \text{ g}$  を混合溶解した液を 3 時間フラスコ内に滴下反応させた。ついで、混合物 A  $20 \text{ g}$  及びアゾビスイソブチロニトリル  $0.1 \text{ g}$  を混合溶解させた液を加え  $85^\circ\text{C}$  で 5 時間保温した。その後冷却しビニル系共重合化合物（I）の溶液を得た。重量平均分子量  $90,000$ 、ガラス転移点  $65^\circ\text{C}$ 、不揮発分  $50$  重量% であった。

【0037】本発明の実施例の記載において、ビニル系共重合化合物は I-a の合成例に類似した製法を用い、ビニル系共重合化合物における単量体の割合は配合重量% とし、重量平均分子量は液体クロマトグラフィーによりボリスチレン換算で示す。ガラス転移点は、エンサイクロペディア オブ ポリマー サイエンス アンド テクノロジー：インターサイエンス パブリッシャーズ ア ディビジョンオブ ジョン ウィリイ アンド サンズ インコーポレイティド (Encyclopedia of polymer Science and Technology: Interscience Publishers a Division of John Wiley & Sons, Inc.) 等の文献値から算出した結果を示し、配合量は固型分で示す。

【0038】実施例 1～8、比較例 1～9 後記した表 1 及び表 2 に示す組成の感光性樹脂組成物を調合し、図 1 に示す装置を用いて、感光性樹脂組成物 4 を、支持体としての  $20 \mu\text{m}$  厚さのポリエチレンテレフタレートフィルム 12 上に均一に塗布し、 $100^\circ\text{C}$  の熱風対流式乾燥機 6 で約 5 分間乾燥して、溶剤を除去し乾燥後の感光層の厚さを  $50 \mu\text{m}$  とした。図 1 においては、ポリエチレンテレフタレートフィルム繰り出しロール、2、3 はフィルム送りロール、5 は塗布厚調整ロール、7、8 はポリエチレンフィルム積層ロール、9 はポリエチレンフィルム繰り出しロール及び 10 は感光性フィルム巻き取りロールである。

【0039】この時の塗工速度は  $1\text{m}/\text{分}$ 、熱風温度を  $90^\circ\text{C}$  とした。次いで、その感光層上に  $30 \mu\text{m}$  厚さのポリエチレンフィルム 11 を保護フィルムとして積層し、 $125 \text{ m}$  の長さに巻き取った。上記方法により得られた感光性エレメントを保護フィルムを剥がしながら、感光層を日立化成工業（株）製ホットロールラミネーター（型式 HLM-1500）を用い、銅表面をクレンザーで研磨し、水洗、乾燥した印刷配線板用基板（日立化成工業（株）製、商品名 MCL-E-61）に積層温度  $110^\circ\text{C}$  及び積層圧力  $3.0 \text{ kgf/cm}^2$  でラミネートした。

【0040】感光性エレメントをラミネートした印刷配線板用基板の温度が  $23^\circ\text{C}$  になった時点でポリエチレンテレフタレート面にフォトツール（ストーファーの 21 段ステップタブレットとライン／スペース =  $30/30 \sim 250/250$ （解像度）、ライン／スペース =  $30$

／400～250／400（密着性）の配線パターンを有するフォトツール）を密着させ（株）オーク製作所製露光機（型式HMW-201B、3kW超高压水銀灯）を用いストーファーの21段ステップタブレットの現像後の残存ステップ段数が8、0となるエネルギー量で露光した。

〔0041〕露光15分後、ポリエチレンテレフタレートフィルムを剥がし、30°C、1.0重量%の炭酸ナトメ

\* リウム水溶液をスプレーすることにより現像を行った。この際現像は、コンペア式現像槽内の入口より2/3の位置で完了するように速度を設定し行った。この時の現像後の残存ステップ段数が8.0となる露光量およびその時の解像度、密着性、アルカリエッティング性及びクロスカット性を表1に示した。

[0042]

[表 1]

表1 感光性樹脂組成物の組成および特性

\*0043] \*1 P<sub>w</sub>-01 (日立化成工業(株)試作品)、メタクリル酸/メタクリル酸メチル/アクリル酸エチル=20/50/30(重量%)のメチルセルソルブ/トルエン溶液(固形分50%)、重量平均分子量90,000、ガラス転移点65°C

\*2 P<sub>w</sub>-02 (日立化成工業(株)試作品)、メタクリル酸/メタクリル酸メチル/アクリル酸ブチル=20/70/10(重量%)のメチルセルソルブ/トルエン溶液(固形分50%)、重量平均分子量=90,000、ガラス転移点65°C

\*3 BPE-500: 2,2-ビス[4-(メタクリロキシ・ポリエトキシ)フェニル]プロパン(新中村化学工業(株)製)

\*4 MECCHPP=β'-アクリロイルオキシエチル-α-クロル-β-ヒドロキシプロビル-ο-フタレート(大阪有機化学工業(株)製)

\*5 14G: ポリエチレングリコール#600ジメタクリレート(新中村化学工業(株)製)

[0044] \*6 APG-200: トリプロピレングリコールジアクリレート(新中村化学工業(株)製)

\*7 1,7-ビス(9-アクリジニル)ヘブタン(旭電化工業(株)試作品)

\*8 ベンジルジメチルケタール(日本チバガイギー(株)製)

\*9 未露光の感光性フィルムが現像液により完全に溶解除去されるために要する時間

\*10 現像後の残存ステップ段数が8.0(ストーファーの21段ステップタブレット)となるために必要な露光エネルギー量

[0045] \*11 現像後の残存ステップ段数が8.0の時の密着性(ライン/スペース=n/400μm) \*

\*12 現像後の残存ステップ段数が8.0の時の解像度(ライン/スペース=n/n μm)

\*13 現像後のステップ段数が8.0の時の密着性ライン(ライン/スペース=30/400~200/400 μm)をメルテックス社製のA-プロセスをアルカリエッティング液として用い50°C、125秒にてエッティングした時の残存ライン

\*14 現像後のステップ段数が8.0の硬化膜をJS-K5400の方法でクロスカット試験を行った。

10 [0046]

【発明の効果】本発明の感光性樹脂組成物及びこれを用いた感光性エレメントは、弱アルカリ水溶液によって短時間で解像度よく現像でき、その光硬化物が密着性、可とう性に優れ、かつアルカリエッティングに対して強い耐性を有する優れたものである。

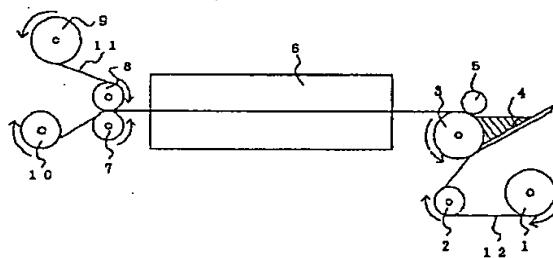
【図面の簡単な説明】

【図1】実施例で用いた感光性エレメントの製造装置図の系統図である。

【符号の説明】

- 20 1 ポリエチレンテレフタレートフィルム繰り出しロール  
 2, 3 フィルム送りロール  
 4 感光性樹脂組成物  
 5 塗布厚調整ロール  
 6 乾燥機  
 7, 8 ポリエチレンフィルム積層ロール  
 9 ポリエチレンフィルム繰り出しロール  
 10 感光性エレメント巻き取りロール  
 11 ポリエチレンフィルム  
 12 ポリエチレンテレフタレートフィルム

【図1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.:

G 03 F 7/033

H 01 L 21/027

H 05 K 3/00

識別記号 庁内整理番号

F I

技術表示箇所

F 6921-4E

(72)発明者 丹野 清仁  
茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化  
成工業株式会社山崎工場内

(72)発明者 角丸 鑑  
茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化  
成工業株式会社山崎工場内

(72)発明者 久保田 直宏  
東京都荒川区東尾久7丁目2番35号 旭電  
化工業株式会社内

(72)発明者 富永 信秀  
東京都荒川区東尾久7丁目2番35号 旭電  
化工業株式会社内

(72)発明者 石崎 幸二  
東京都荒川区東尾久7丁目2番35号 旭電  
化工業株式会社内